

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	C09C 1/00, C09D 7/12, C08K 3/00, A61K 7/00, C04B 33/14, C03C 4/02, C09D 11/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/20695
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP98/06508		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1999 (29.04.99)
(22) Internationales Anmeldedatum:	14. Oktober 1998 (14.10.98)		
(30) Prioritätsdaten:	197 46 067.4	17. Oktober 1997 (17.10.97)	DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(72) Erfinder; und			Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	SCHMIDT, Christoph [DE/DE]; Taunusstrasse 33 A, D-65830 Kriftel (DE). PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Trautenauer Strasse 41, D-64839 Münster (DE). SCHANK, Christina [DE/DE]; Bahnhofstrasse 39, D-64367 Mühetal (DE). SCHOEN, Sabine [DE/DE]; Gundolfstrasse 25, D-64287 Darmstadt (DE).		<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(74) Gemeinsamer Vertreter:	MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).		

(54) Title: INTERFERENCE PIGMENTS

(54) Bezeichnung: INTERFERENZPIGMENTE

(57) Abstract

The invention relates to interference pigments with a base consisting of multicoated platelet-shaped substrates with a sequence of layers made up of A) a coating with at least one refraction index $n \geq 2.0$, B) a colourless coating with a refraction index $n \leq 1.8$, and C) a non-absorbent high-refraction coating, and optionally, D) an outer protection layer.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Interferenzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten, die mindestens eine Schichtenfolge aus: (A) einer Beschichtung mit einem Brechungsindex $n \geq 2.0$, (B) einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex $n \leq 1.8$, und (C) einer nicht absorbierenden hochbrechenden Beschichtung, sowie gegebenenfalls, (D) eine äußere Schutzschicht aufweisen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SE	Schweden		
EE	Estland			SG	Singapur		

Interferenzpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Interferenzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten.

5

Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, insbesondere im Bereich der Autolacke, der dekorativen Beschichtung, im Kunststoff, in Farben, Druckfarben sowie in kosmetischen Formulierungen.

10

Glanzpigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren Interferenzfarben zeigen, sind aufgrund ihres Farbenspiels von besonderem Interesse für Autolacke sowie bei fälschungssicheren Wertschriften. Derartige Pigmente sind auf Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten bekannt.

15

Interferenzpigmente bestehen in der Regel aus 200 bis 1000 nm dicken plättchenförmigen Substraten, die mit 50 bis 300 nm dicken, stark lichtbrechenden Metalloxiden bzw. Metalloidgemischen überzogen sind. Die optischen Eigenschaften dieser Pigmente werden in entscheidendem Maße durch den Brechungsindex der Metalloxidschicht bestimmt. Neben der Möglichkeit über Chemical Vapor Deposition (CVD)- oder Physical Vapor Deposition (PVD)-Verfahren Metalloxidschichten herzustellen, die hohe Dichten und damit nahe am Optimum liegende Brechungsindizes aufweisen, erfolgt die Abscheidung von Metalloxiden auf feinteiligen, plättchenförmigen Substraten häufig durch Titration von wäßrigen, meist sauren Metallsalzlösungen gegen Natronlauge in Gegenwart eines Substrates, wie z.B. in den DE 14 67 468 und DE 20 09 566 beschrieben.

20

25

30

Nachteil des Aufdampfverfahrens sind die damit verbundenen hohen Kosten. So ist aus der U.S. 4,434,010 ein mehrschichtiges Interferenzpigment bekannt bestehend aus einer zentralen Schicht eines reflektierenden Metalls, wie z.B. Aluminium, und alternierenden Schichten zweier transparenter dielektrischer Materialien mit hohem und niedrigem Brechungsindex, wie z.B., Titandioxid und Siliziumdioxid. Dieses Mehrschichtpigment wird vorzugsweise für fälschungssichere Wertpapiere verwendet.

35

- Aus der JP H7-759 ist ein mehrschichtiges Interferenzpigment mit metallischem Glanz bekannt, wobei ein Substrat mit alternierenden Schichten von Titandioxid und Siliziumdioxid beschichtet ist. Als Substrat werden Aluminium-, Gold- oder Silberflakes, oder Plättchen aus Glimmer bzw.
- 5 Glas, die mit Metallen beschichtet sind, eingesetzt. Der für Interferenzpigmente charakteristische und erwünschte Tiefeneffekt kann allerdings nicht erzeugt werden. Dafür ist die Totalreflexion des Lichtes an der den Kern bildenden Metallschicht verantwortlich. Der Interferenzeffekt bleibt deshalb auf die sich auf der Metallschicht befindlichen Schichten begrenzt.
- 10 Darüber hinaus werden aufgrund der fehlenden Transparenz des Substrates die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten mit weiteren Pigmenten in anwendungstechnischen Formulierungen stark eingeschränkt.
- 15 In den US 3,438,796 und US 5,135,812 werden zum Beispiel metallische Glanzpigmente beschrieben, die einen zentralen opaken Aluminiumfilm aufweisen, der beidseitig alternierend mit dielektrischen niedrigbrechenden Filmen, wie z.B. Siliziumdioxid oder Magnesiumfluorid, und teilweise transparenten Metallfilmen, wie z.B. Chrom oder Aluminium,
- 20 beschichtet ist. Aufgrund des Herstellungsverfahrens ist der zentrale Metallfilm dieser Pigmente nur an der Plättchenober- und -unterseite beschichtet, während die Seitenflächen Bruchkanten darstellen und zum Medium hin offen liegen.
- 25 Aus der DE 44 05 494, DE 44 37 753, DE 195 16 181 und DE 195 15 988 sind Glanzpigmente bekannt, die durch Beschichtung von Metallplättchen, insbesondere Aluminiumflakes, über CVD-Verfahren oder naßchemisch mit niedrigbrechenden Metalloxidschichten, wie z.B. einer Siliziumdioxidschicht, und nicht selektiv absorbierenden hochbrechenden Metalloxidschichten bzw. Metallschichten hergestellt werden.
- 30
- 35 Glanzpigmente auf Basis von Metallsubstraten weisen häufig gute Anwendungseigenschaften, u.a. ein gutes Deckvermögen auf, jedoch resultiert bei der Applikation, z.B. im Lack, ein "harter" metallischer Glanz, der häufig nicht erwünscht ist.

- Glanzpigmente auf Basis transparenter plättchenförmiger Substrate, die diesen "harten" metallischen Glanz nicht aufweisen, sind Gegenstand der WO 93/12182. Glimmerplättchen werden mit einer hochbrechenden Metalloxidschicht, wie z.B. TiO₂, und einer nicht selektiv absorbierenden Schicht belegt. Diese Pigmente zeigen in Abhängigkeit von der TiO₂-Schichtdicke in der Aufsicht eine bestimmte Interferenzfarbe, die mit schräger werdendem Blickwinkel zunehmend schwächer wird und schließlich nach grau bzw. schwarz abkippt. Die Interferenzfarbe ändert sich nicht, aber es ist eine Abnahme der Farbsättigung festzustellen.
- In der JP 1992/93206 werden Glanzpigmente auf Basis von Glasflakes bzw. Glimmerpartikeln beansprucht, die mit einer opaken Metallschicht und alternierenden SiO₂- und TiO₂-Schichten belegt sind.
- Aus der EP 0 753 545 sind Glanzpigmente auf Basis von mehrfach beschichteten, hochbrechenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, nichtmetallischen, plättchenförmigen Substraten bekannt, die mindestens ein Schichtpaket aus einer farblosen niedrigbrechenden und einer reflektierenden, selektiv oder nicht selektiv absorbierenden Beschichtung aufweisen. Nachteile dieser Erfindung sind der technisch sehr aufwendige und kostenintensive Herstellungsprozeß sowie die oft schwere Reproduzierbarkeit der Pigmente in der gewünschten Produktqualität.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein im wesentlichen transparentes Interferenzpigment mit kräftigen Interferenzfarben und/oder einer starken Winkelabhängigkeit der Interferenzfarben zur Verfügung zu stellen, das sich durch seine vorteilhaften Anwendungseigenschaften auszeichnet und gleichzeitig auf einfache Art und Weise hergestellt werden kann.
- Überraschenderweise wurde nun ein Interferenzpigment auf Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten gefunden, das eine bestimmte Anordnung optisch funktioneller Schichten enthält, wodurch besondere optische Effekte erzielt werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit Interferenzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten, die mindestens eine Schichtenfolge aus

- 5 (A) einer Beschichtung mit einem Brechungsindex $n \geq 2,0$,
 (B) einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex $n \leq 1,8$, und
 (C) einer nicht absorbierenden hochbrechenden Beschichtung,
10 (D) eine äußere Schutzschicht
 sowie gegebenenfalls
 (D) eine äußere Schutzschicht
15 aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und kosmetischen Formulierungen.
20 Geeignete Basissubstrate für die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente sind einerseits opake und andererseits transparente plättchenförmige Substrate. Bevorzugte Substrate sind Schichtsilikate sowie mit Metalloxiden beschichtete plättchenförmige Materialien. Insbesondere geeignet sind natürliche und synthetische Glimmer, Talkum, Kaolin, plättchenförmige Eisenoxide, Bismutoxidchlorid, Glas-, SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 - oder synthetische Keramikflakes, synthetische trägerfreie Plättchen, LCPs oder andere vergleichbare Materialien.
25
30 Die Größe der Basissubstrate ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die plättchenförmigen Substrate eine Dicke zwischen 0,1 und 5 μm , insbesondere zwischen 0,2 und 4,5 μm . Die Ausdehnung in den beiden anderen Bereichen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 μm , vorzugsweise zwischen 2 und 200 μm und insbesondere zwischen 5 und 50 μm .

Die Dicke der einzelnen Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex auf dem Basissubstrat ist wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigments. Für ein Pigment mit intensiven Interferenzfarben, muß die Dicke der einzelnen Schichten genau aufeinander eingestellt werden.

5

Wenn n der Brechungsindex einer dünnen Schicht und d ihre Dicke ist, wird die Interferenzfarbe dieser Schicht von dem Produkt $n \cdot d$ ($n \cdot d =$ optische Dicke) bestimmt. Die bei Normallichteinfall im reflektierten Licht entstehenden Farben eines solchen Films ergeben sich aus einer Verstärkung des Lichtes der Wellenlänge

10

$$\lambda = \frac{4}{2N-1} \cdot n \cdot d$$

15

und durch Schwächung des Lichtes der Wellenlänge,

$$\lambda = \frac{2}{N} \cdot n \cdot d$$

20

wobei N eine positive ganze Zahl ist.

25

Die bei zunehmender Filmdicke resultierende Variation der Farbe ergibt sich aus der Verstärkung bzw. Schwächung bestimmter Wellenlängen des Lichtes durch Interferenz. Wenn mehrere Schichten in einem Mehrschicht-pigment die gleiche optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichts mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besonders starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht werden. Es bildet sich ein ausgeprägter sogenannter Farbflop aus. Die Dicke der einzelnen Metalloxidschichten unabhängig von ihrem Brechungsindex beträgt in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet in der Regel 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 15 bis 800 nm und insbesondere 20-600 nm.

30

35

- Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente weisen eine hochbrechende Beschichtung (A) in Kombination mit einer farblosen niedrigbrechenden Beschichtung (B) und einer darauf befindlichen nicht absorbierenden hochbrechenden Beschichtung auf. Die Pigmente können mehrere, gleiche oder verschiedene Kombinationen an Schichtpaketen enthalten, bevorzugt ist aber die Belegung des Substrats mit nur einem Schichtpaket (A) + (B) + (C). Zur Intensivierung des Farbflops kann das erfindungsgemäße Pigment bis zu 4 Schichtpakete enthalten, wobei die Dicke aller Schichten auf dem Substrat 3 µm allerdings nicht überschreiten sollte.
- Die hochbrechende Schicht (A) hat einen Brechungsindex $n \geq 2,0$, vorzugsweise $n \geq 2,1$. Als Schichtmaterial (A) eignen sich alle dem Fachmann bekannten hochbrechenden Materialien, die filmartig und dauerhaft auf die Substratteilchen aufgebracht werden können. Besonders geeignet sind Metalloxide oder Metalloidgemische, wie z.B. TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , oder Verbindungen mit hoher Brechzahl, wie z.B. Eisentitanate, Eisenoxidhydrate, Titansuboxide, Chromoxid, Bismutvanadat, Cobaltaluminat sowie Mischungen bzw. Mischphasen der genannten Verbindungen untereinander oder mit anderen Metalloxiden.
- Die Dicke der Schicht (A) beträgt 10 - 550 nm, vorzugsweise 15 - 400 nm und insbesondere 20 - 350 nm.
- Als farblose niedrigbrechende für die Beschichtung (B) geeignete Materialien sind vorzugsweise Metalloxide bzw. die entsprechenden Oxidhydrate, wie z.B. SiO_2 , Al_2O_3 , $AlO(OH)$, B_2O_3 oder ein Gemisch der genannten Metalloxide, geeignet. Die Dicke der Schicht (B) beträgt 10 - 1000 nm, vorzugsweise 20 - 800 nm und insbesondere 30 - 600 nm.
- Für die nicht absorbierende hochbrechende Beschichtung (C) eignen sich insbesondere farblose Metalloxide wie TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO und $BiOCl$ sowie deren Gemische. Die Dicke der Schicht (C) beträgt 10 - 550 nm, vorzugsweise 15 - 400 nm und insbesondere 20 - 350 nm.
- Neben dem Standardschichtpaket (A) + (B) + (C), das das erfindungsgemäße Pigment bis zu viermal aufweisen kann, gibt es weitere

bevorzugte Ausführungsformen. So kann das erfindungsgemäße Pigment zwischen dem Substrat (S) und der Schicht (A), zwischen der Schicht (A) und (B), der Schicht (B) und (C) und/oder der Schicht (C) und der Deckschicht (D) eine weitere absorbierende oder nicht absorbierende Schicht [(S1), (A1), (B1), (C1)] aufweisen. Die Dicken der Zwischenschichten betragen 1 - 50 nm, vorzugsweise 1 - 40 nm und insbesondere 1 - 30 nm.

- 5 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist die Beschichtung des
Substrats mit folgendem Schichtpaket:
- 10 (S1) optional, SnO_2
(A) TiO_2 oder Fe_2O_3
(B) SiO_2
(B1) optional, SnO_2
(C) TiO_2
15 (D) anwendungsbezogene Nachbeschichtung

Durch die Beschichtung der Substrate mit hochbrechenden Schichten (A) und (C) und einer niedrigbrechenden Schicht (B) und gegebenenfalls weiteren farbigen oder farblosen Beschichtungen entstehen Pigmente, 20 deren Farbe, Glanz, Deckvermögen und Winkelabhängigkeit des Farbeindruckes in weiten Grenzen variiert werden können.

25 Die erfindungsgemäßen Pigmente lassen sich leicht herstellen durch die Erzeugung mehrerer hoch und niedrig brechender Interferenzschichten mit genau definierter Dicke und glatter Oberfläche auf den feinteiligen, plättchenförmigen Substraten.

Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naß-30 chemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können; derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

- Bei der Naßbeschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspen-
diert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei
einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt
wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Plättchen
ausgefällt werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert
wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base und/oder
Säure konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt,
gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls geglüht, wobei die Glüh-
temperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert
werden kann. In der Regel liegen die Glühtemperaturen zwischen 250 und
1000 °C, vorzugsweise zwischen 350 und 900 °C. Falls gewünscht können
die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt,
getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffällung der weiteren
Schichten wieder resuspendiert zu werden.
- Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch
Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP 0 045 851 und
EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen
Verfahren entsprechend angewendet werden können.
- Als Metalloid mit einem hohen Brechungsindex wird bevorzugt Titan-
dioxid und/oder Eisenoxid und als Metalloid mit niedrigem Brechungs-
index Siliziumdioxid verwendet.
- Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das im US 3,553,001
beschriebene Verfahren bevorzugt.
- Zu einer auf etwa 50-100 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden
Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es
wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wäßrige
Ammoniaklösung oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-
Wert von etwa 0,5-5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der
 TiO_2 -Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der
Base gestoppt.

35

- Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO_2 erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind.
- 5
- Das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten kann z. B. wie folgt vorgenommen werden. Zu einer auf etwa 50-100 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Substrats wird eine Kali- oder Natronwasserglaslösung, zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe einer verdünnten Mineralsäure, wie z. B. HCl, HNO_3 oder H_2SO_4 , wird der pH-Wert bei ca. 6 - 9 konstant gehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke an SiO_2 erreicht ist, wird die Zugabe der Wasserglaslösung gestoppt. Anschließend wird ca. 0,5 h nachgerührt.
- 10
- 15
- Zur Erhöhung der Licht- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig, in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Durch diese
- 20
- 25
- Nachbeschichtung wird die chemische Stabilität weiter erhöht oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert.
- Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben und Druckfarben, insbesondere Sicherheitsdruckfarben. Aufgrund der nicht kopierbaren optischen Effekte können die erfindungsgemäßen Pigmente insbesondere bei der Herstellung von fälschungssicheren Wertschriften, wie z. B. Geldscheine, Schecks, Scheckkarten, Kreditkarten, Ausweisen, etc., verwendet werden. Ferner sind die Pigmente
- 30
- 35

auch für die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen sowie für Anwendungen im Agrarbereich, z.B. für Gewächshausfolien, geeignet.

5 Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der Pigmente in Formulierungen wie Farben, Druckfarben, Lacken, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und zur Kosmetikpräparation.

10 Es versteht sich von selbst, daß für die verschiedenen Anwendungszwecke die Mehrschichtpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit anderen Pigmenten, wie z. B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers), und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen 15 Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und SiO₂-Plättchen, etc., verwendet werden können. Die Mehrschichtpigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

20 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

25 100 g Glimmer (PSD 10-60 µm) werden in 2 l vollentsalztem Wasser auf 80 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden unter kräftigem Rühren 430 g Eisen-III-chlorid-Lösung (14,25 % Fe) zudosiert. Dabei wird mit Natronlauge (32 % NaOH) der pH-Wert konstant bei 4,0 gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit Salzsäure (15 % HCl) auf 1,8 abgesenkt und bei diesem pH-Wert 30 ml TiCl₄-Lösung (400 g TiCl₄/l) zugegeben. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten.
30 Anschließend wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 % NaOH) auf 7,5 angehoben und bei diesem pH eine Lösung von 252 g Natronwasserglas (27 % SiO₂) in 252 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Der pH-Wert wird dabei mit Salzsäure (15 % HCl) konstant gehalten.

Danach wird der pH-Wert mit Salzsäure (15 % HCl) auf 2,0 abgesenkt und bei diesem pH-Wert eine Lösung von 3 g $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 10 ml Salzsäure (37 % HCl) in 90 ml vollentsalztem Wasser zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit Salzsäure (15 % HCl) auf 1,8 abgesenkt und bei diesem pH-Wert 655 ml TiCl_4 -Lösung (400 g/l) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten. Nach Zugabe der TiCl_4 -Lösung wird 15 Min. nachgerührt und das Produkt abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen, bei ca. 110 °C getrocknet und 45 Min. bei 850 °C geglüht. Das erhaltene Interferenzpigment zeichnet sich durch eine intensive rotviolette Interferenzfarbe aus.

Beispiel 2

100 g Glimmer (PSD 10-60 µm) werden in 2 l vollentsalztem Wasser auf 80 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden unter kräftigem Rühren 430 g Eisen-III-chlorid-Lösung (14,25 % Fe) zudosiert. Dabei wird mit Natronlauge (32 % NaOH) der pH-Wert konstant bei 4,0 gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 % NaOH) auf 7,5 angehoben und bei diesem pH eine Lösung von 252 g Natronwasserglas (27 % SiO_2) in 252 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Der pH-Wert wird dabei mit Salzsäure (15 % HCl) konstant gehalten.

Danach wird der pH-Wert mit Salzsäure (15 % HCl) auf 2,0 abgesenkt und eine Lösung von 3 g $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 10 ml Salzsäure (37 % HCl) in 90 ml vollentsalztem Wasser zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit Salzsäure (15 % HCl) auf 1,8 abgesenkt und 476 ml TiCl_4 -Lösung (400 g/l) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten. Nach Zugabe der TiCl_4 -Lösung wird 15 Min. nachgerührt und das Produkt abfiltriert, mit vollentsalztem Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet und 30 Min. bei 850 °C geglüht. Das erhaltene Interferenzpigment zeichnet sich durch eine intensive rote Interferenzfarbe aus.

Beispiel 3

100 g Muskovit-Glimmer (Teilchengröße 10-60 µm) werden in 2 l vollentsalztem Wasser auf 80 °C erwärmt. Unter kräftigem Rühren wird dann
5 eine Lösung von 3 g $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 10 ml Salzsäure (37 % HCl) in 90 ml vollentsalztem Wasser bei pH 2,0 zugegeben. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten. Anschließend werden bei pH 1,8 155 ml TiCl_4 -Lösung (400 g/ TiCl_4 /l) zugegeben. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten. Darauf-
10 hin wird der pH-Wert mit Natronlauge auf 2,6 erhöht und bei diesem pH-Wert 100 ml einer Lösung von 25 ml TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4 /l), 48 g FeCl_3 -Lösung (14,25 % Fe) und 4,8 g $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ in vollentsalztem Wasser zugegeben. Dabei wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten.
15 Anschließend wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 % NaOH) auf 7,5 erhöht und bei diesem pH-Wert eine Lösung von 271 g Natronwasserglas (27 % SiO_2) in 271 g vollentsalztem Wasser zudosiert. Der pH-Wert wird mit Salzsäure (10 % HCl) konstant gehalten. Anschließend wird der pH-
20 Wert mit Salzsäure (10 % HCl) auf 2,0 abgesenkt und eine Lösung von 3 g $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 10 ml Salzsäure (37 % NaOH) in 90 ml VE-Wasser zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten. Anschließend werden bei pH = 1,8 45 ml TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4 /l) zugegeben, wobei der pH-Wert wiederum mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten wird. Danach wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 % NaOH) auf 2,6 erhöht und bei diesem pH-Wert 230 ml einer Lösung von 129 ml TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4 /l), 206 g FeCl_3 -Lösung (14,25 % Fe) und 10,2 g $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 157 ml VE-Wasser zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten. Zuletzt wird
25 das Pigment abgesaugt, mit vollentsalztem Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet und 30 Min. bei 850 °C geglüht. Man erhält ein intensiv rotviolett gefärbtes Interferenzpigment, das beim Abkippen über orange in ein kräftiges gelbgrün übergeht.
30

Beispiel 4

Das getrocknete Pigment aus Beispiel 2 wird 30 Minuten bei 850 °C in
5 Formiergasatmosphäre (N_2/H_2 ; 85/15) geglüht. Das auf diesem Wege
hergestellte Pigment zeigt einen intensiven Bronzeeffekt und starken
Glanz.

Beispiel 5

10 100 g Muskovit-Glimmer (Teilchengröße 10 - 60 µm) werden in 2 l
vollentsalztem Wasser auf 80 °C erwärmt. Unter kräftigem Rühren wird
dann eine Lösung von 3 g $SnCl_4 \times 5 H_2O$ und 10 ml Salzsäure (37 % HCl)
in 90 ml vollentsalztem Wasser bei pH 2,0 mit einer Dosierrate von
4 ml/min. zugegeben. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 %
15 NaOH) konstant gehalten. Anschließend werden bei pH 1,8 155 ml $TiCl_4$ -
Lösung (400 g $TiCl_4/l$) mit einer Dosierrate von 2 ml/min. zugegeben. Der
pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten.
Daraufhin wird der pH-Wert mit Natronlauge auf 2,6 erhöht und bei diesem
pH 100 ml einer Lösung von 25 ml $TiCl_4$ -Lösung (400 g $TiCl_4/l$), 48 g $FeCl_3$ -
20 Lösung (14,25 % Fe) und 4,8 g $AlCl_3 \times 6 H_2O$ in vollentsalztem Wasser
zugegeben. Dabei wird der pH mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant
gehalten.

25 Anschließend wird der pH mit Natronlauge (32 % NaOH) auf 7,5 erhöht
und bei diesem pH-Wert eine Lösung von 297 g Natronwasserglas (27 %
 SiO_2) in 297 g vollentsalztem Wasser mit einer Geschwindigkeit von
2 ml/min. zudosiert. Der pH-Wert wird mit Salzsäure (10 % HCl) konstant
gehalten. Anschließend wird der pH-Wert mit Salzsäure (10 % HCl) auf 2,0
abgesenkt und eine Lösung von 3 g $SnCl_4 \times 5 H_2O$ und 10 ml Salzsäure
30 (37 % HCl) in 90 ml vollentsalztem Wasser mit einer Geschwindigkeit von
4 ml/min. zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH)
konstant gehalten. Anschließend werden bei pH 1,8 250,5 ml $TiCl_4$ -Lösung
(400 g $TiCl_4/l$) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zugegeben, wobei
der pH-Wert wiederum mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten
35 wird.

Anschließend wird das Pigment abgesaugt, mit VE-Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet. Das erhaltene Pigment besitzt nach dieser Stufe rotviolette Farbe, die beim Abkippen in Gelbgrün übergeht.

- 5 Abschließend wird bei 850 °C 30 Minuten geglüht. Man erhält ein gelbrot glänzendes Interferenzpigment, dessen Farbe beim Abkippen in gelbgrün übergeht.

Beispiel 6

- 10 Die Fällung der Metalloxidschichten wird analog Beispiel 5 durchgeführt. Zusätzlich werden bei pH-Wert 2,6 130 ml einer Mischung von 129 ml TiCl₄-Lösung (400 g TiCl₄/l), 147 ml FeCl₃-Lösung (14,08 % Fe), 10,2 g AlCl₃ x 6 H₂O und 157 ml vollentsalztem Wasser mit einer Dosierrate von
15 1 ml/min. zugesetzt. Der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge (32 % NaOH) konstant gehalten.

Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den Beispielen 1 - 5.

- 20 Das getrocknete Pigment zeigt intensive rotviolette Farbe mit hohem Glanz, die beim Abkippen in orange übergeht. Nach Glühung glänzt das Pigment gelbrot, wobei die Farbe beim Abkippen in ein kräftig glänzendes Gelb übergeht.

25 Beispiel 7

- Das getrocknete Produkt aus Beispiel 4 wird 30 Minuten bei 850 °C in Formiergasatmosphäre (N₂/H₂=85/15) gebrannt. Das auf diesem Wege hergestellte Pigment zeigt einen roten Bronzeeffekt und starken Glanz
30 sowie erhöhtes Deckvermögen. Die Farbe geht beim Abkippen in ein kräftiges Gelbgrün über.

Beispiel 8

Das getrocknete Produkt aus Beispiel 5 wird 30 Minuten bei 850 °C in Formiergasatmosphäre ($N_2/H_2=85/15$) geglüht. Das auf diesem Wege
5 hergestellte Pigment zeigt einen tiefroten Bronzeeffekt und starken Glanz sowie erhöhtes Deckvermögen. Die Farbe geht beim Abkippen in ein kräftiges Goldgelb über.

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Interferenzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten, die mindestens eine Schichtenfolge aus
5 (A) einer Beschichtung mit einem Brechungsindex $n \geq 2,0$,
10 (B) einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex $n \leq 1,8$, und
15 (C) einer nicht absorbierenden hochbrechenden Beschichtung,
sowie gegebenenfalls
15 (D) eine äußere Schutzschicht
aufweisen.
- 20 2. Interferenzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen dem Substrat (S) und der Schicht (A), der Schicht (A) und (B), der Schicht (B) und (C) und/oder der Schicht (C) und (D) eine weitere farbige oder farblose Metalloxidschicht (S1), (A1), (B1) und/oder (C1) befindet.
25
3. Interferenzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den plättchenförmigen Substraten um natürlichen oder synthetischen Glimmer, Glas-, Al_2O_3 -, SiO_2 - oder TiO_2 -Flakes sowie mit Metalloxiden beschichtete, plättchenförmige Materialien handelt.
30
4. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (A), (B) und (C) im wesentlichen aus Metalloxiden bestehen.
35

5. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (A) im wesentlichen aus Titandioxid, Eisenoxid, Bismutoxidchlorid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Zinkoxid, Titansuboxiden, Eisentitanaten, Eisenoxidhydraten, Chromoxid, Bismutvanadat, Cobaltaluminat oder deren Gemischen besteht.
10. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (B) im wesentlichen aus Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumfluorid oder deren Gemischen besteht.
15. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (C) im wesentlichen aus Titandioxid, Bismutoxidchlorid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Zinkoxid oder deren Gemischen besteht.
20. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu viermal die Schichtenfolge (A) - (C) aufweisen.
25. Interferenzpigmente nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie nur eine Schichtenfolge (A) - (C) enthalten.
30. 11. Verfahren zur Herstellung der Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide naßchemisch durch hydrolytische Zersetzung von Metallsalzen in wäßrigen Medium auf das plättchenförmige Substrat aufgebracht werden.
35. 11. Verwendung der Interferenzpigmente nach Anspruch 1 in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und in kosmetischen Formulierungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6	C09C1/00	C09D7/12	C08K3/00	A61K7/00	C04B33/14
	C03C4/02	C09D11/00			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C C09D C08K A61K C04B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 01498 A (MERCK PATENT GMBH ; IWASA KAZUHISA (JP); NITTA KATSUHISA (JP); NOGU) 20 January 1994 see the whole document ---	1-7, 10, 11
X	US 4 168 986 A (VENIS JR JOSEPH J) 25 September 1979 see claims 1-19 ---	1
X	US 4 017 326 A (DAVIS CHESTER) 12 April 1977 see claims 1-4 ---	1
P, X	WO 98 12266 A (MERCK PATENT GMBH ; AMBROSIUS KLAUS (DE); DIETZ JOHANN (DE); PARUSE) 26 March 1998 see the whole document ---	1-11 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

9 February 1999

16/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP 98/06508**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 767 443 A (CLARK D ET AL) 23 October 1973 see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9401498	A 20-01-1994	JP EP FI US	6016964 A 0602217 A 940977 A 5456749 A		25-01-1994 22-06-1994 01-03-1994 10-10-1995
US 4168986	A 25-09-1979		NONE		
US 4017326	A 12-04-1977	US US	4010293 A 4184872 A		01-03-1977 22-01-1980
WO 9812266	A 26-03-1998	DE AU CA CZ EP	19638708 A 4621197 A 2238035 A 9801555 A 0882099 A		16-04-1998 14-04-1998 26-03-1998 16-09-1998 09-12-1998
US 3767443	A 23-10-1973	BE CH DE FR GB NL SE US	720539 A 550237 A 1792478 A 1581309 A 1237866 A 6812731 A 341227 B 3627553 A		06-03-1969 14-06-1974 18-11-1971 12-09-1969 30-06-1971 11-03-1969 20-12-1971 14-12-1971

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06508

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 6	C09C1/00	C09D7/12	C08K3/00	A61K7/00	C04B33/14
	C03C4/02	C09D11/00			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C09C C09D C08K A61K C04B C03C					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 01498 A (MERCK PATENT GMBH ;IWASA KAZUHISA (JP); NITTA KATSUHISA (JP); NOGU) 20. Januar 1994 siehe das ganze Dokument				1-7, 10, 11
X	US 4 168 986 A (VENIS JR JOSEPH J) 25. September 1979 siehe Ansprüche 1-19				1
X	US 4 017 326 A (DAVIS CHESTER) 12. April 1977 siehe Ansprüche 1-4				1
P, X	WO 98 12266 A (MERCK PATENT GMBH ;AMBROSIUS KLAUS (DE); DIETZ JOHANN (DE); PARUSE) 26. März 1998 siehe das ganze Dokument				1-11
					-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen				<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
9. Februar 1999			16/02/1999		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter LIBBERECHT, E		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06508

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 767 443 A (CLARK D ET AL) 23. Oktober 1973 siehe das ganze Dokument -----	1
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06508

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9401498 A	20-01-1994	JP	6016964 A	25-01-1994
		EP	0602217 A	22-06-1994
		FI	940977 A	01-03-1994
		US	5456749 A	10-10-1995
US 4168986 A	25-09-1979	KEINE		
US 4017326 A	12-04-1977	US	4010293 A	01-03-1977
		US	4184872 A	22-01-1980
WO 9812266 A	26-03-1998	DE	19638708 A	16-04-1998
		AU	4621197 A	14-04-1998
		CA	2238035 A	26-03-1998
		CZ	9801555 A	16-09-1998
		EP	0882099 A	09-12-1998
US 3767443 A	23-10-1973	BE	720539 A	06-03-1969
		CH	550237 A	14-06-1974
		DE	1792478 A	18-11-1971
		FR	1581309 A	12-09-1969
		GB	1237866 A	30-06-1971
		NL	6812731 A	11-03-1969
		SE	341227 B	20-12-1971
		US	3627553 A	14-12-1971